



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de migración de fluorocarbonos (PFOAs...) en
materiales de envase para alimentos

Migration study of perfluorocarbonated compounds
(PFOAs...) in food packaging materials

Autor

Carlos Hornero Montalvo

Directoras

Cristina Nerín de la Puerta

Paula Vera Estacho

Facultad de ciencias

2020

Índice

Resumen	I
Objetivo	II
1. Introducción	1
1.1. Ácidos Polifluorcarbonados (PFAS) y Ácidos Perfluorcarbosulfonicos (PFOS)	1
1.2. Riesgos y Legislación	1
1.3. Usos. Envase alimentario	2
1.4. Migración.	3
2. Materiales y Métodos Empleados	4
2.1. Reactivos	4
2.2. Muestras	5
2.3. Análisis Instrumental	6
2.4. Ensayos de Migración. Optimización extracción Tenax	6
3. Discusión y Resultados	8
3.1. Parámetros Analíticos	8
3.2. Ensayos de Migración. Optimización de Tenax®	10
3.3. Conclusiones	11
Bibliografía	12
Anexos	13

Resumen

Los compuesto polifluorocarbonados (PFCs) han estado sujetos a sospechas de su posible toxicidad desde la década de los 50. Estas suposiciones se acabaron de constatar para la época de los años 60 y las primeras legislaciones datan de la década de los años 70.

Desde entonces, se ha intentado reducir la exposición a estos compuestos, volviéndose cada vez más acusada la preocupación sobre ellos conforme sus riesgos se han ido constatando. Hoy en día, se consideran un problema de gran envergadura tanto para la salud de las personas como para el medio ambiente. La alta persistencia de estos compuestos hace que tarden mucho tiempo en degradarse de manera natural.

El objetivo de esta investigación es el estudio de migración de estos compuestos polifluorocarbonados (PFCs) desde dos materiales de envase utilizados para contacto alimentario sospechosos de contenerlos. Para ello, se lleva a cabo inicialmente una optimización del método analítico por cromatografía de líquidos con espectrometría de masas (LC-MS) para la determinación de dichos compuestos. Posteriormente, se realizan los ensayos de migración para determinar la transferencia de dichos compuestos al simulante alimentario.

Abstract

Polifluorinated compounds (PFCs) have been under suspicion of its toxicity since the decade of the 50s. These assumptions were confirmed for the 60s and the first legislations took place at the beginning of the 70s.

Since then, the exposure to this kind of compounds has been tried to be reduced and social worry has increased as its risks have been verified. Nowadays, it is considered a huge sanitary and environmental problem as the high persistency of this kind of compounds makes them very difficult to degrade naturally.

This investigation deals with the migration study of these polifluorocarbonated compounds (PFCs) from two food packaging materials that could include them. First, an optimization of the analytical method is done by liquid chromatography and mass spectroscopy (LC-MS) to identify them. Then, the migration trials were done to establish the transfer of the compounds to the food simulant.

Objetivos

Como ya se ha comentado anteriormente el objetivo principal de esta investigación es el estudio de migración de estos compuestos polifluorocarbonados (PFCs) en dos materiales de envase utilizados para contacto alimentario. Para ello, se llevaron a cabo los siguientes objetivos específicos.

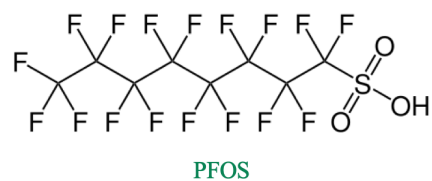
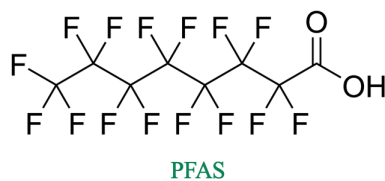
- Desarrollo de un método cromatográfico para cromatografía de líquidos (LC) para separar todos los compuestos objeto de estudio. Para ser detectados con bajos límites de detección y con buena resolución.
- Optimización de las condiciones de espectrometría de masas; voltaje de cono y el voltaje de colisión, para determinar las masas moleculares así como las masas tras su ruptura (hijos) de cada compuesto.
- Preparación de rectas de calibrado y cálculo de los límites de detección y cuantificación.
- Preparar ensayos de migración con el simulante alimentario Tenax para las dos muestras de mercado de acuerdo con la legislación 10/2011.
- Optimización de las condiciones de extracción del Tenax, dopando este simulante con los compuestos objeto de estudio.
- Análisis de las muestras tras la migración siguiendo el protocolo optimizado.

1. Introducción

1.1. Ácidos Polifluorcarbonados (PFAS) y Ácidos Perfluorcarbosulfónicos (PFOS)

Se trata de un grupo de compuestos de creación humana en EEUU durante la década de los 40. En 1938 un joven investigador que trabajaba para DuPont's Laboratories, obtuvo un producto inesperado, el PTFE, también conocido como Teflon dando lugar al primer polímero fluorocarbonado de la historia. Durante la década de los 50, la empresa 3M junto a DuPont empezó la producción masiva de los PFAS (ácidos polifluorcarbonados o perfluoroalquilados); siendo el PFOA (ácido perfluorooctanoico) y el PFOS (sulfonato de perfluorooctano) los más ampliamente producidos y estudiados.¹

Forman parte del grupo de los compuestos orgánicos, constituidos por un segmento fluorocarbonado, no reactivo, y uno hidrocarbonado, más reactivo; este último, puede degradarse dando lugar a los PFAS, PFOA y PFOS. [Anexos]



Debido a sus propiedades anfífilas, estos compuestos fluorados se utilizan en la producción de revestimientos hidrófugos y oleófugos, como los utilizados en los materiales de envasado de alimentos a base de papel y cartón (objeto de estudio).

1.2. Riesgos y Legislación

El riesgo de estos compuestos, es que tienden a acumularse a lo largo del tiempo en humanos y en el medio ambiente. La producción y uso de estos compuestos ha supuesto la contaminación de los suministros de agua por encima de los niveles permitidos en la UE.²

Como hemos comentado, estos compuestos pueden llegar a bioacumularse en los organismos de las personas y se han encontrado evidencias de que la exposición a ellos pueda dar lugar a graves problemas de salud.³

Estudios realizados en animales de laboratorio revelaron problemas reproductivos y de desarrollo, de hígado y riñón, e inmunológicos.² Entre los más acusados está la disminución de la respuesta inmune a la vacunación.⁴

Mientras los PFAS de cadena larga se acumulan en los seres vivos y sedimentos, los de cadena corta se acumulan

en el medioambiente debido a su alta movilidad por agua y aire.

Una de las principales fuentes de exposición resulta de ingerir alimentos contaminados por PFAS. La contaminación de los mismos se produce mediante su contacto directo con superficies recubiertas de PFAS. En los últimos años se ha observado un descenso en Europa de los PFAS de cadenas larga en sangre; esta disminución es debida a la menor exposición a estos compuestos. Aún así, las concentraciones de PFOA y PFOS siguen excediendo los niveles límite establecidos por la EFSA.⁴

Para controlar los niveles de exposición, se han adoptado medidas que aseguren la reducción de los PFAS y sus precursores. “Los PFOS y PFOA se encuentran listados en el Anexo A de la Convención de Estocolmo como *persistent organic pollutants (POPs)*, lo que implica que los firmantes de tal acuerdo deben ‘eliminar la producción y uso’ de estos químicos”²

En la Unión Europea, se encuentran legislados por la *textitEU POPs Regulation (EU, 2019/1021)*⁵ y sus precursores restringidos bajo la regulación *Registration, Evaluation, Authorizathion and Restriction of Chemicals (REACH) (EU, 2006)*.⁶

En la actualidad, algunos de estos compuestos han sido ya eliminados de su producción en los EEUU y Europa.³

1.3. Usos. Envase alimentario

Los PFAS son usados en un amplio rango de productos que se usan de manera cotidiana tales como: utensilios de cocina, fibras resistentes al agua, cajas de pizza, paquetes de patatas... papeles envolvente de alimentos procesados todos ellos repelentes de manchas. También pueden ser encontrados en el agua y alimentos que consumimos así como en el suelo.¹

Esto hace que la posible exposición a estos compuestos sea alta. En esta investigación se estudia la posible exposición a través de envases de uso alimentario. Las propiedades que presentan estos compuestos los hacen muy atractivos para una industria que busca mejorar las características de papel y cartón con destino al envasado de alimentos grasos como bollería pizzas, hamburguesas, patatas, alimentos procesados...⁷

Este estudio se ha centrado precisamente en el análisis de este tipo de materiales (papel y cartón) que presentan unas características de materiales repelentes de manchas, que de forma natural no tendrían y que, por lo tanto, se han visto transformados con fines industriales y/o comerciales.⁷

1.4. Migración.

La migración del envase alimentario es un proceso submicroscópico de transferencia de masa debido a la tendencia al equilibrio de todo sistema químico.

Existen dos tipos de migración, la que se conoce como migración global, que es la transferencia total de masa de un medio a otro, y la migración específica, que consiste en la migración de unas sustancias determinadas de un medio a otro. En este caso, nos interesa la migración específica que sería la cantidad de de estos determinados compuestos que se transfieren desde el material de envase al alimento.

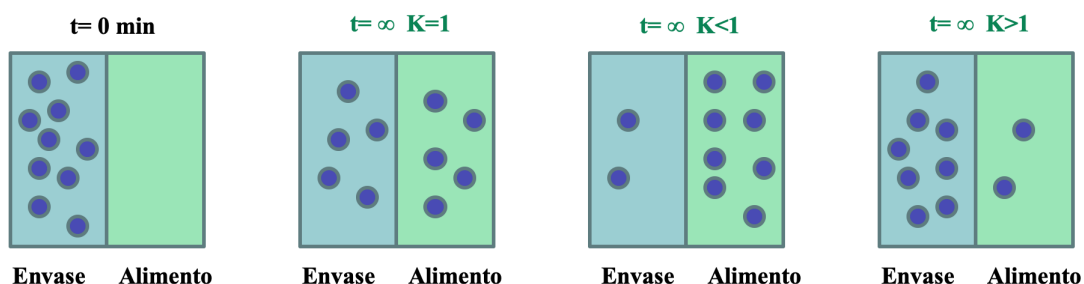
El proceso de migración, está controlado por dos mecanismos: la partición y la difusión.

- Partición (Coeficiente de reparto, K) se trata de un parámetro químico físico que expresa la distribución de un componente entre dos fases al establecerse el equilibrio termodinámico.

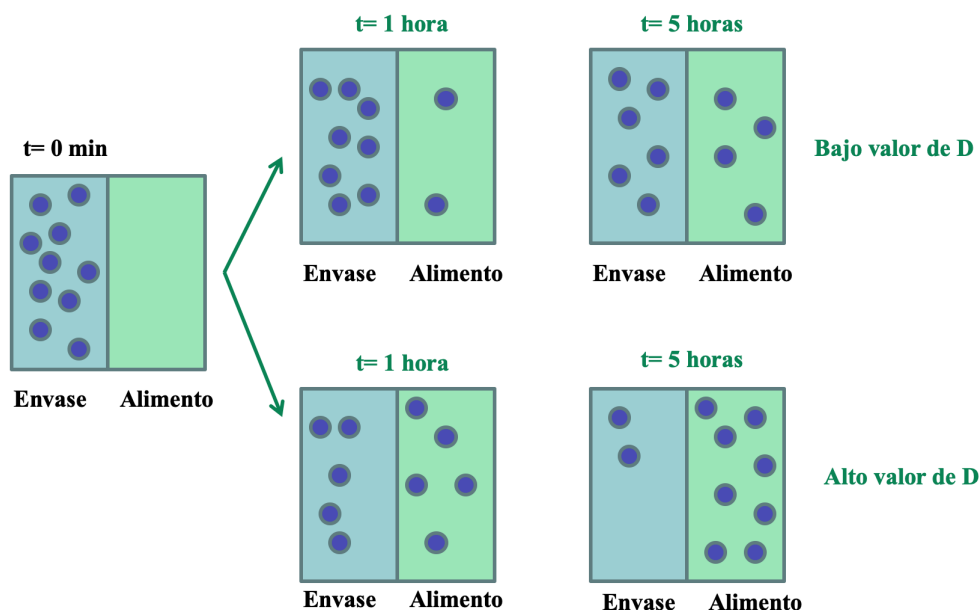
$$K_{env,alim} = \frac{C_{eq,envase}}{C_{eq,alimento}} \quad (1)$$

Donde K es la constante de partición, C_{envase} es la concentración del compuesto en el envase cuando se alcanza el equilibrio y $C_{alimento}$ es la concentración que ha migrado al alimento cuando se alcanza el equilibrio.

Cuando $K > 1$, el compuesto tendrá una mayor tendencia a encontrarse en el envase y si $K < 1$, será el caso contrario y ocurrirá una mayor migración hacia el alimento.



- Difusión (D): es un parámetro cinético relacionado con la movilidad de las moléculas dentro del material. Este movimiento depende de la temperatura, viscosidad del fluido y tamaño de las partículas. Explica el flujo de moléculas desde una zona con mayor concentración a una de menor concentración. Cuanto mayor sea el valor de D, mayor será la difusión que se produzca para un tiempo t.



Los materiales que estén en contacto directo con alimentos han de cumplir el Reglamento 10/2011/EU⁸ relativo a materiales y artículos plásticos. Además, se ha de aplicar la legislación española, Real Decreto 847/2011⁹ así como el principio de barrera funcional que establece que se pueden utilizar sustancias que no estén en listas positivas de las anteriores legislaciones, siempre que su migración esté por debajo de los 10 $\mu\text{g/Kg}$ de alimento o dicho compuesto no haya sido clasificado como mutagénico, carcinogénico o tóxico para la reproducción en la directiva 67/548/EEC.¹⁰

Según la normativa vigente 10/2011/EU,⁸ la migración de papel y cartón, se ha de realizar con Tenax como simulante alimentario. El Tenax® es un polvo blanco de poli(óxido de 2,6-difenil-p-fenileno) en forma de polvo fino. Este simulante se utiliza para migraciones específicas de alimentos secos o cuando el material no sea compatible con simulantes líquidos.¹¹

2. Materiales y Métodos Empleados

2.1. Reactivos

Los compuestos ácidos polifluorocarbonados (PFAS): ácido perfluorobutanoico (375-22-4), ácido perfluorohexanoico (307-24-4), ácido perfluorooctanoico (335-67-1), ácido perfluorodecanoico (335-76-2), ácido perfluorododecanoico (307-55-1), ácido perfluorotetradecanoico (376-06-7). Los compuestos

ácidos perfluorocarbosulfónicos: ácido perfluorobutanossulfónico [but-sulfonic] (375-73-5), ácido perfluorohexanosulfónico [hexa-sulfonic] (355-46-4), ácido perfluorooctanosulfónico [octa-sulfonic] (1763-23-1), ácido N-metil perfluorooctano sulfonamidoacético [N-metil] (2355-31-9), ácido N-etil perfluorooctano sulfonamidoacético [N-etil] (2991-50-6), 1H,1H,2H,2H perfluoro-1,1-hexanosulfonato de sodio [hexa-sulfate], 1H,1H,2H,2H perfluoro-1,1-decanosulfonato de sodio [deca-sulfate] y perfluoro-1-pentanosulfonato de sodio [penta-sulfate] fueron comprados a Sigma-Aldrich Química S.A.(Spain). El etanol, agua, metanol y acetonitrilo de alta pureza para HPLC de Scharlau Chemie S.A (Spain). El Tenax® y Acetato de Amonio suministrados por Supelco (Bellefonte, PA).

Se realizaron diluciones de las muestras originales; 10 ppm para cada uno de los compuestos tanto de los PFAS (los 6 ácidos previamente mencionados) y PFOS (los 8 restantes que son compuestos sulfurados) en etanol. Y se preparó una disolución conjunta de los 14 compuestos de 1 ppm también en etanol.

2.2. Muestras

Se estudiaron dos muestras que se presentan a continuación. Una de ellas, Fig1a, de cartón utilizada como soporte de bollería caliente de un supermercado. La otra muestra, Fig1b, tela (fibra) recubierta con teflón que es empleada para envolver sándwiches y calentarlos directamente en el microondas o sartén.



(a) Muestra de cartón.



(b) Muestra de tela.

Figura 1: Muestras a estudio

2.3. Análisis Instrumental

Previo al ensayo de migración, se llevó a cabo una optimización del método para la detección de dichos compuestos. Para ello se utilizó un sistema ACQUITY UPLC I-Class (Waters) acoplado a detector triple cuádruplo TQ Detector (UPLC-MS- TQ) con electrospray ionization source (ESI) (Waters, Milford, MA). Inicialmente se llevó a cabo una optimización de los voltajes tanto de cono como colisión, obteniendo los iones padres y los iones hijos (tras la colisión) para cada compuesto. Se realizó mediante una perfusión con la disolución de 10 ppm de dichos compuestos, con un flujo de 5ml/min. Los voltajes optimizados y los iones se muestran a continuación. Todos ellos eran detectados en modo electrospray negativo (ESI-).

Se crearon dos métodos uno en modo SIR (sin ruptura de los compuestos) y otro en modo MRM (con los voltajes de colisión y las masas de ruptura). Posteriormente se llevó a cabo la optimización de las condiciones cromatográficas, donde se optimizó la fase móvil, así como el gradiente necesario para la separación de todos los compuestos (mostrada a continuación). Todo ello se llevó a cabo en una columna BEH C18 column (1.7 μ m de tamaño de partícula, 2.1 mm \times 100 mm) con flujo constante a 0,3 mL/min y una temperatura de columna de 35°C para llevar a cabo la separación de los compuestos. Volumen de inyección 10 μ L.

1- *La fase móvil* optimizada:

A: agua/acetonitrilo [90:10] con un tampón de 20 mM de Acetato de Amonio¹²

B: metanol/acetonitrilo [60:40]

2- *El gradiente* optimizado se muestra a continuación:¹³

Tiempo	0 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10
%A	15,0	35,0	55,0	75,0	95,0	15,0
%B	85,0	65,0	45,0	25,0	5,0	85,0

2.4. Ensayos de Migración. Optimización extracción Tenax

Los ensayos de migración se realizaron con Tenax® como simulante alimentario. Ya que se trataba de una muestra de cartón y el Tenax® es utilizado como simulante para este tipo de material. Por otro lado, ambos materiales iban destinados a conservar o preparar productos de bollería o panadería donde dicho el Tenax® es utilizado para dichos fines según el REGLAMENTO (UE) No 10/2011⁸ sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.

Previo al análisis, se limpió el simulante Tenax® con etanol 8 horas con un soxhlet.⁸ Se cortaron las muestras con una superficie de 2x4 cm y se añadieron 0,32 g de Tenax de manera uniforme para cubrir por completo la superficie de las muestras ($4 \text{ g}_{\text{Tenax}}/\text{dm}^2$, según la norma UNE-EN 14338). Se prepararon 3 réplicas de cada muestra, así como un blanco. Se colocaron en una placa Petri, y se introdujeron en un horno con una temperatura controlada de 60 °C durante un periodo de 10 días.

Aquí se muestra una imagen del dispositivo del Tenax® sobre un papel de aluminio en una placa petri:

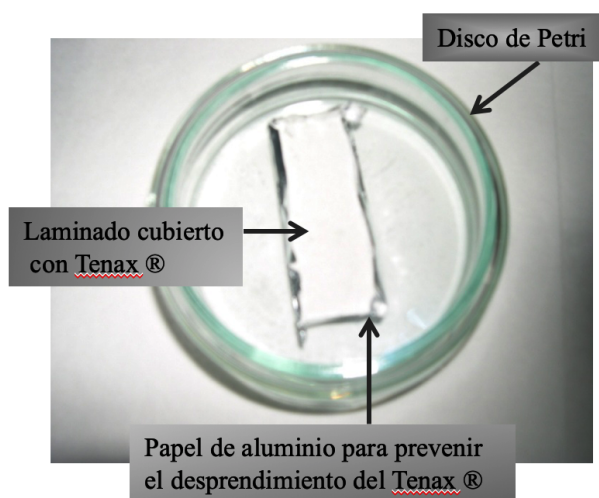


Figura 2: Migración de Tenax®

Posteriormente se llevó a cabo una extracción de los compuestos añadiendo 3 mL de etanol dos veces consecutivas (según la optimización previa) y la posterior concentración hasta 1 mL bajo una corriente de nitrógeno.

Como se ha mencionado anteriormente, previo al análisis de migración, se llevó a cabo una optimización del número de extracciones necesarias para recuperar la mayor cantidad posible de los compuestos transferidos al Tenax®.

Para ello, se dopó Tenax® con 100 µL de la disolución de 1 ppm de PFAS y PFOS. Y se llevó a cabo dos extracciones consecutivas con 3 mL de etanol y posterior concentración hasta 1 mL, bajo una corriente de nitrógeno. Y otro ensayo con tres extracciones consecutivas, con el mismo procedimiento. Se calcularon los porcentajes de recuperación para ambos experimentos (dos y tres extracciones); simplemente dividiendo la concentración obtenida tras las distintas extracciones de la concentración dopada de los compuestos al Tenax®.

Para cuantificar la migración se preparon rectas de calibrado de concentraciones crecientes de dichos compuestos en etanol.

Todas las disoluciones y calibrados se realizaron por control gravimétrico para evitar alteraciones de la concentración debidas a variaciones de volumen por cambios de temperatura.

3. Discusión y Resultados

3.1. Parámetros Analíticos

Como se ha mencionado anteriormente, se creó un método en modo SIR y un método en modo MRM para todos los compuestos donde se optimizó los voltajes de cono y colisión. Estos se muestran en la tabla siguiente junto con los iones formados, así como los iones hijos tras la ruptura (Tabla 1). También se calcularon los límites de detección y cuantificación, así como el rango lineal de los compuestos y la reproducibilidad de método (Tabla 2).

Tabla 1: Masas de los compuestos detectados, voltaje de cono, masas de los iones de ruptura y el voltaje de colisión

Compuesto	Masa (m/z)	Cono (V)	Masa Ruptura (m/z)	Colisión (V)
PFAS				
Ác. Butanoico	213,5	15	168,8	10
Ác. Hexanoico	313,5	15	268,9	12
Ác. Octanoico	413,5	15	368,9	10
Ác. Decanoico	513,5	15	468,9	10
Ác. Dodecanoico	613,5	15	568,9	10
Ác. Tetradecanoico	713,5	15	669,0	10
PFOS				
But-sulfonic	300,1	40	98,87	30
Hexa-sulfate	327,0	50	307,0	40
Penta-sulfate	349,0	50	329,0	40
Hexa-sulfonic	400,1	40	118,8	35
Octa-sulfonic	500,1	50	98,83	45
Deca-sulfate	527,0	40	349,0	40
N-Metil	571,0	40	419,0	20
N-Etil	585,0	30	483,0	60

Tabla 2: Parámetros analíticos del método de UPLC-MS en modo SIR

Compuestos	Ecuación	R ²	Rango Lineal(ng/g)	LOQ(ng/g)	LOD SIR(ng/g)	LOD MRM(ng/g)
Ácido perfluorobutanoico	$y = 45,475x + 56,097$	0,9998	47,5-769	47,5	14,2	2,52
Ácido perfluorohexanoicoH	$y = 118,16x + 1537,8$	0,9971	4,69-754	4,69	1,41	1,00
Ácido perfluorooctanoico	$y = 337,47x + 56,097$	0,9991	0,95-117	0,95	0,29	0,17
Ácido perfluorodecanoico	$y = 279,61x + 488,63$	0,9988	1,04-105	1,04	0,31	0,22
Ácido perfluorododecanoico	$y = 421,33x + 1129,6$	0,9979	1,02-106	1,02	0,30	0,11
Ácido perfluorotetradecanoico	$y = 624,45x + 1093,5$	0,9970	0,83-97	0,83	0,25	0,06
Ácido perfluorobutanosulfónico	$y = 388,43x + 3111,7$	0,9953	2,32-823	2,32	0,70	3,06
Ácido perfluorohexanosulfónico	$y = 1187,7x + 1356,8$	0,9995	0,47-103	0,47	0,14	2,48
Ácido perfluorooctanosulfónico	$y = 602,44x + 4498,6$	0,9959	0,65-512	0,65	0,20	3,06
Ácido N-metil perfluorooctano sulfonamidoacético	$y = 22,802x + 78,475$	0,9963	8,28-102	8,28	2,48	0,55
Ácido N-etil perfluorooctano sulfonamidoacético	$y = 106,68x + 5268,98$	0,9953	6,30-101	6,30	1,89	-
Perfluoro-1-pentanosulfonato de sodio	$y = 8023,2x + 11693$	0,9921	0,17-26	0,17	0,05	-
1H,1H,2H,2H perfluoro-1,1-hexanosulfonato de sodio	$y = 488,49x + 2010,8$	0,9945	2,04-104	2,04	0,61	-
1H,1H,2H,2H perfluoro-1,1-decanosulfonato de sodio	$y = 596,54x + 2154,2$	0,9966	0,94-108	0,94	0,28	-

Como se observa en la tabla, se obtuvieron muy bajos límites de detección para el método SIR comprendidos entre 0.06 ng/g para el compuesto perfluoro-1-pentanosulfonato de sodio y 14.2 para el compuesto ácido perfluorobutanoico. Como cabía esperar, se observaron unos mayores límites de detección para el método MRM (de aproximadamente 5 veces mayor, ya que es menos sensible, pero más selectivo. (anexos) Para todos los compuestos se observó un rango lineal de hasta aproximadamente 100 ppbs y unas RSD>0.99.

3.2. Ensayos de Migración. Optimización de Tenax®

Previo al análisis de migración, se optimizó el número de extracciones necesarias para extraer estos compuestos del Tenax®. Se observó que tres extracciones eran necesarias para obtener un porcentaje cercano al 100 % para la mayoría de los compuestos, como muestra la Tabla 3. Tras el ensayo de migración se observó que para las dos muestras todos los compuestos tanto PFAS como PFOS se encontraban por debajo de sus límites de detección. Por tanto dichos envases son seguros para el consumo ya que se establece en el Reglamento (UE) 2017/1000 de la Comisión (9),¹⁴ a partir del 4 de julio de 2020 se restringe el uso del PFAS en la producción y la comercialización de artículos, incluidos los materiales y objetos en contacto con alimentos.

Tabla 3: Valores de recuperación para extracción de Tenax®

Compuestos	Recuperación 2 Extracciones	Recuperación 3 Extracciones
Ác. Butanoico	74,09	80,69
Ác. Hexanoico	49,34	90,37
Ác. Octanoico	79,66	99,05
Ác. Decanoico	73,51	83,70
Ác. Dodecanoico	99,14	115,28
Ác. Tetradecanoico	74,58	92,58
But-sulfonic	84,66	119,22
Hexa-sulfate	25,48	47,47
Penta-sulfate	72,67	103,23
Hexa-sulfonic	115,28	164,86
Octa-sulfonic	81,46	118,51
Deca-sulfate	69,38	99,33
N-Metil Octanesulfonamido	54,10	89,48
N-Etil Octanesulfonamido	95,05	153,29

3.3. Conclusiones

Se ha optimizado un método UPLC-MS-TQ para la determinación de PFAS y PFOS (14 compuestos) tras la migración desde el envase alimentario. Se han desarrollado dos métodos SIR y MRM, donde se han optimizado los voltajes de cono y colisión. Obteniendo muy buenos límites de detección LOD en un rango de 0.06 ng/g a 14.2 (ng/g).

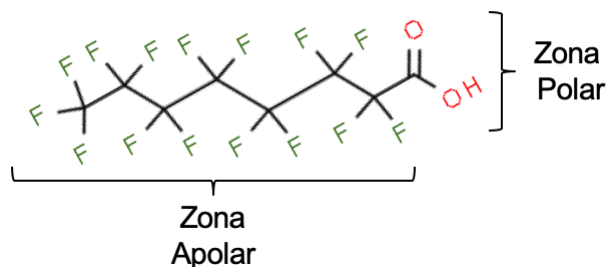
Se ha optimizado la extracción del Tenax® para dichos compuestos, resultando 3 extracciones necesarias para recuperaciones próximas al 100 %. Finalmente, se estudió la migración de dichos compuestos en dos muestras de mercado utilizadas para envase alimentario. Dichos compuestos no migraban ya que sus concentraciones estaban por debajo de los límites de detección (LOD). Por tanto, se consideraba que dichas muestras no eran perjudiciales para la salud del consumidor.⁸

Bibliografía

- [1] Mueller, Y. History and Use of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Interstate Technology Regulatory Council (ITRC)* **Abril de 2020**,
- [2] EEA, Emerging chemical risks in Europe — ‘PFAS’ Briefing no. 12/2019. **29 de julio de 2020**,
- [3] EPA, Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). **Up to date**,
- [4] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel), M. A. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* **17 de septiembre de 2020**,
- [5] European Parliament, I. I. Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council on persistent organic pollutants (POPs). **20 de junio de 2019**,
- [6] European Parliament, I. I. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH). **18 de diciembre de 2006**,
- [7] Geueke, B. Dossier Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Food Packaging Forum* **Julio de 2016**,
- [8] Comisión Europea, I. I. Reglamento (UE) N° 10/2011 de la comisión sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. **14 de enero de 2011**,
- [9] Ministerio de Sanidad de Política Social e Igualdad, I. N. Real Decreto 847/2011 por el que se establece la lista positiva de sustancias permitidas para la fabricación de materiales poliméricos destinados a entrar en contacto con los alimentos. **17 de junio de 2011**,
- [10] European Parliament, I. I. Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances. **27 de junio de 1967**,
- [11] Vera, P. Estudio de adhesivos en envase alimentario. Desarrollo de métodos de análisis, difusión y migración de sus componentes a los alimentos envasados. *Zaguán* **2013**,
- [12] Dolan, J. A guide to HPLC and LC-MS buffer selection. *Advanced Chromatographic Technologies (ACE)* **2009**,
- [13] Corporation, I. W. The Science of what’s possible; Perfluorinated Compounds (PFOS PFOA). *Oasis* **2008**,
- [14] EPA, Comisión Regulation (EU) 2017/1000 amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related substances. **13 de junio de 2017**,

Anexos

Explicación de la parte polar y parte apolar de los PFAS y PFOS:



Como se comentaba en la introducción, la zona apolar corresponde al segmento fluorocarbonado, no reactivo y la polar es el hidrocarbonado, más reactivo. En este caso se muestra el PFOA (ácido perfluorooctanoico) pero para el caso de los PFOS (sulfonato de perfluorooctano) el esquema es similar.

Cálculo de la concentración que se ha añadido en el Tenax®:

$$\text{Concentración tras concentración de las extracciones} = 1\mu\text{g}/\text{mL} \cdot \frac{1\text{mL}}{100\mu\text{L}} \cdot 0,789\text{g}/\text{mL} \cdot \frac{1}{g_{\text{trasconc}}}$$

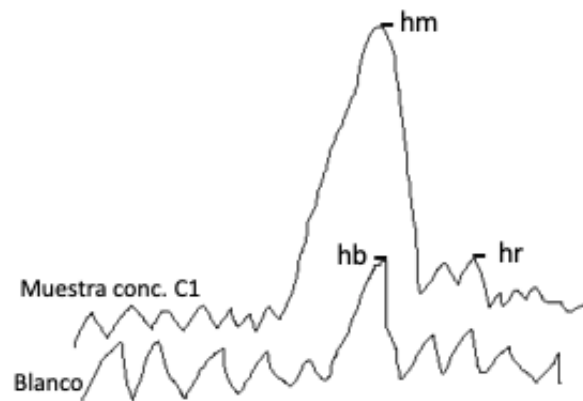
- $1\mu\text{g}/\text{mL}$ es la concentración que añadimos nosotros (1 ppm = 1000 ppb)
- $\frac{1\text{mL}}{100\mu\text{L}}$ es el factor de conversión de mL a μL
- $0,789\text{g}/\text{mL}$ es la densidad del metanol
- $\frac{1}{g_{\text{trasconc}}}$ los gramos que se obtienen tras la concentración.

De esta manera conseguimos calcular la concentración que se obtiene tras la concentración del disolvente utilizado para la extracción de la recuperación.

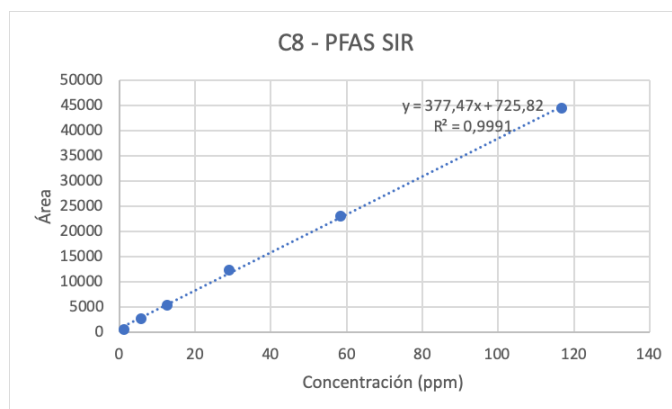
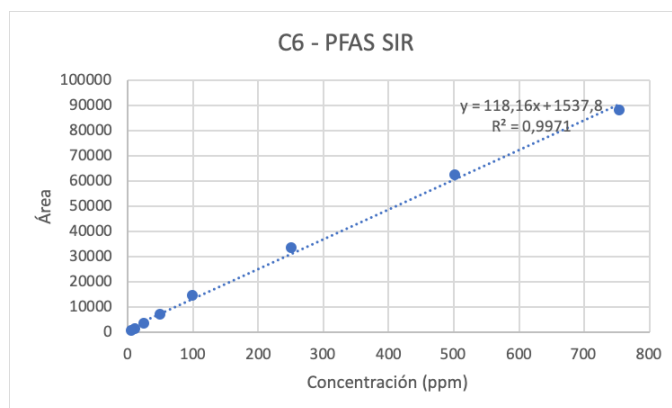
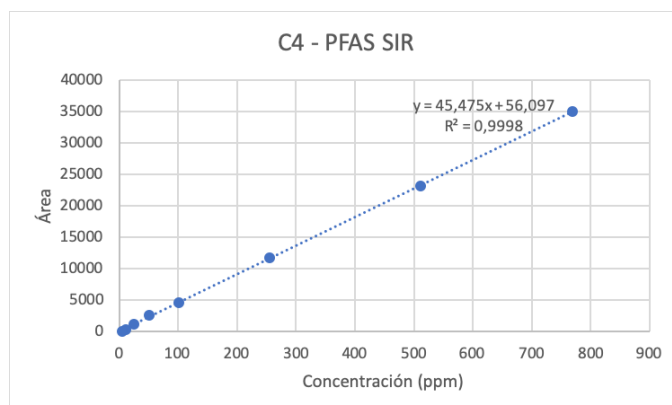
Cálculo de Límite de Detección (LOD) y el Límite de Cuantificación (LOQ):

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot hr \cdot C1}{hm - hb} \text{ y } \text{LOQ} = \frac{10 \cdot hr \cdot C1}{hm - hb}$$

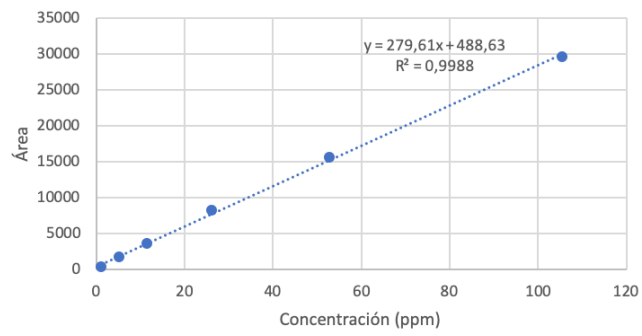
- “hr” es la altura del ruido.
- “C1” es la menor concentración en la que la altura del pico del compuesto es 3 veces mayor a la del ruido.
- “hm” es la altura del pico correspondiente el compuesto
- “hb” es la altura del blanco en el tiempo en el que aparece el pico.



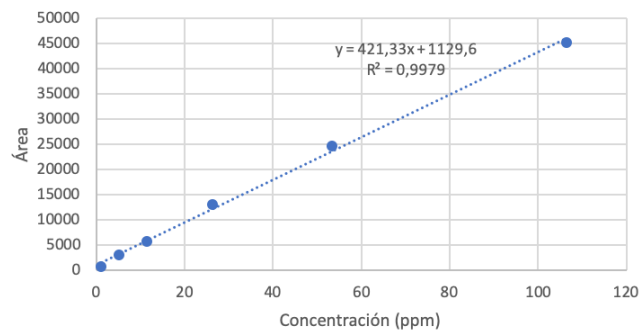
Gráficas de la rectas de calibrado usadas en este trabajo:



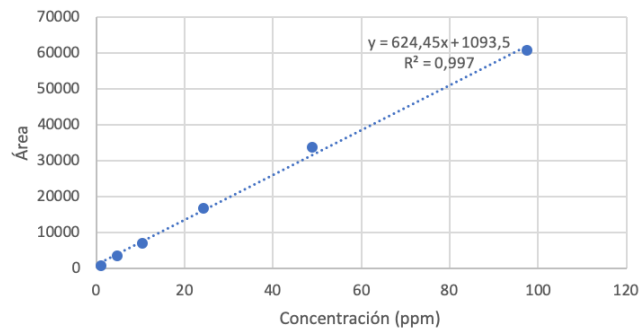
C10 - PFAS SIR



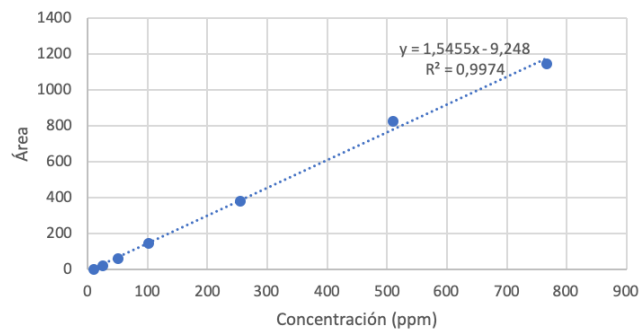
C12 - PFAS SIR



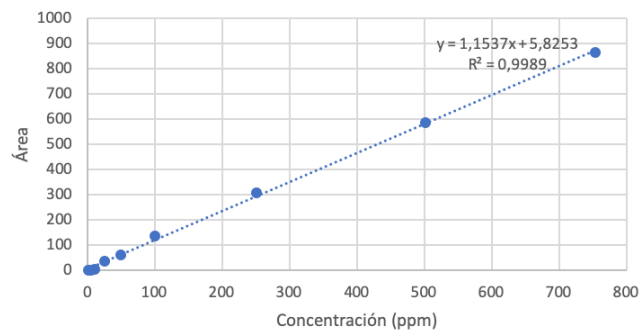
C14 - PFAS SIR



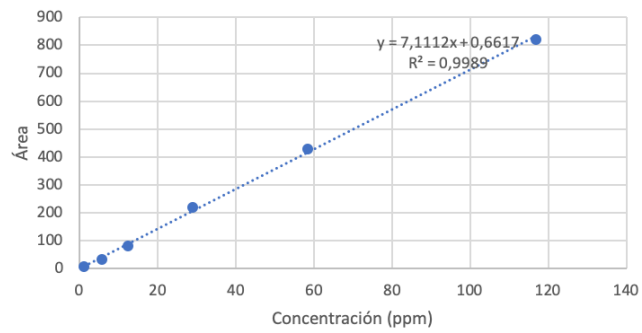
C4 - PFAS MRM

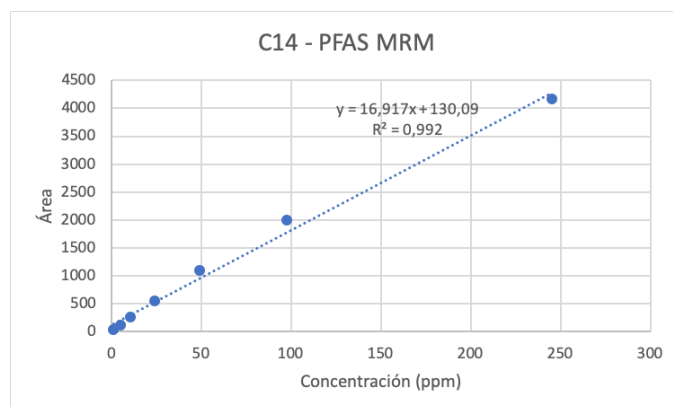
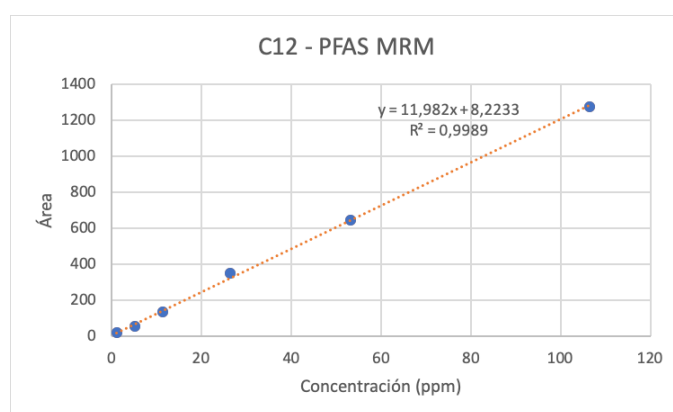
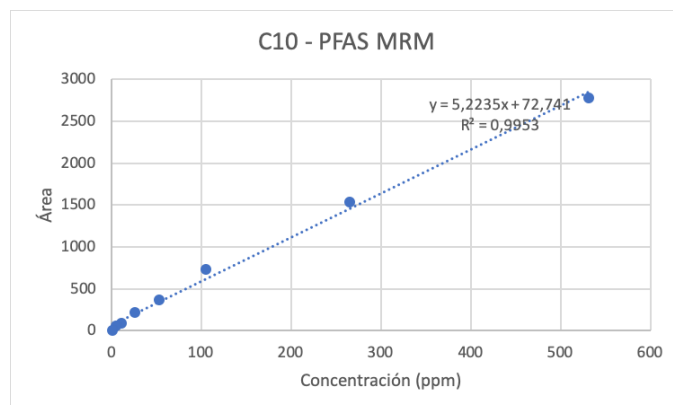


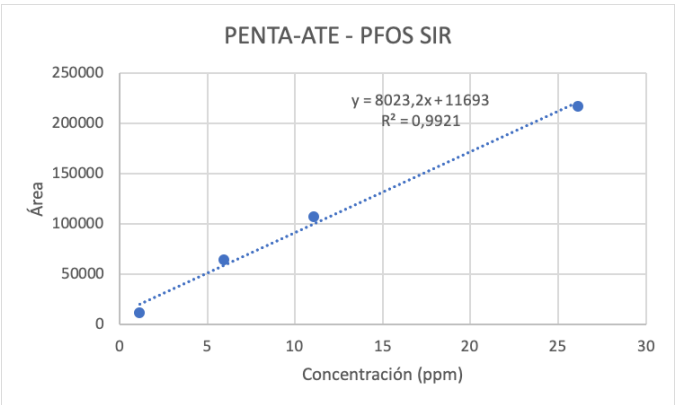
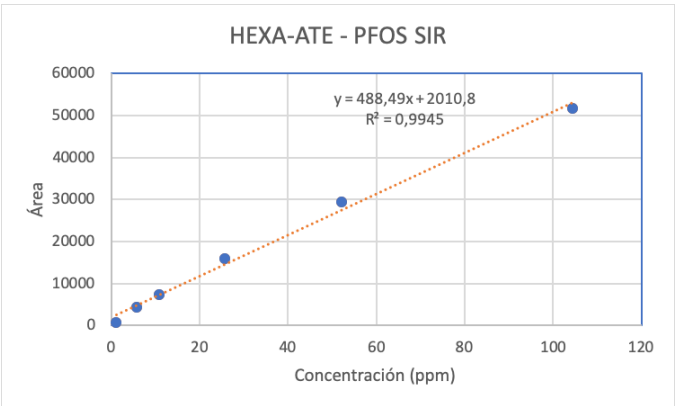
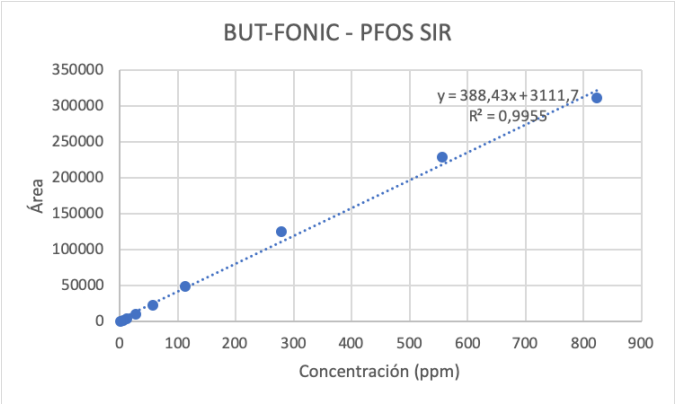
C6 - PFAS MRM

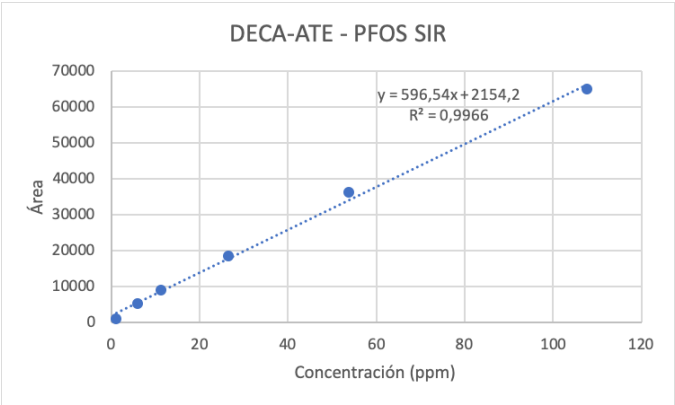
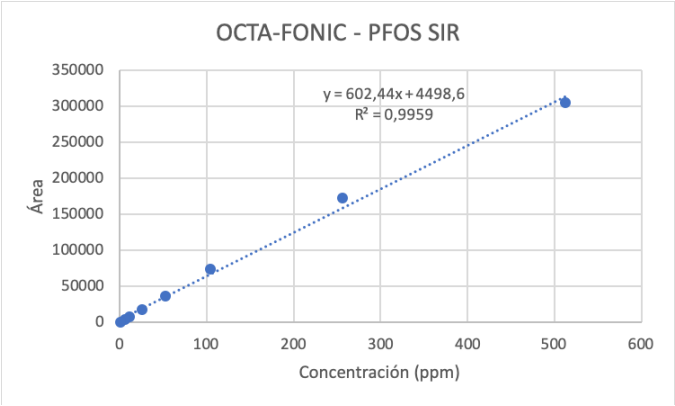
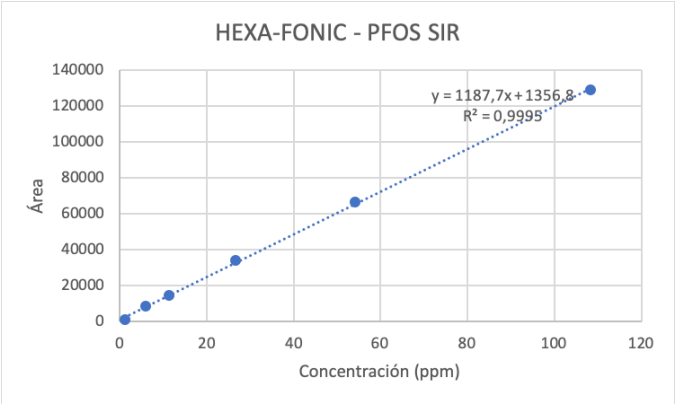


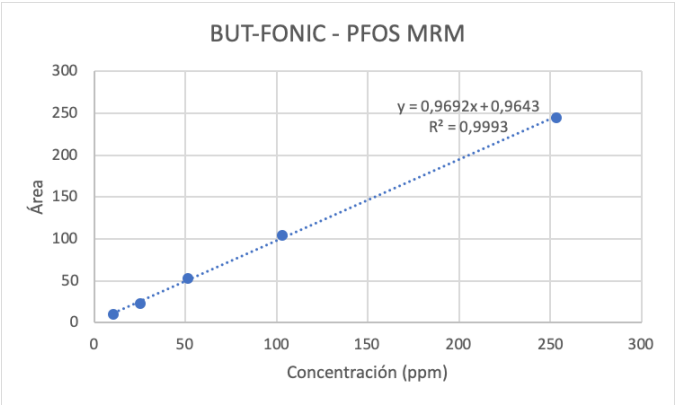
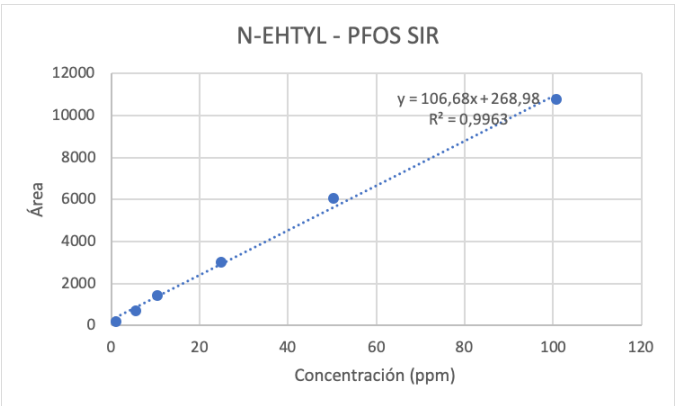
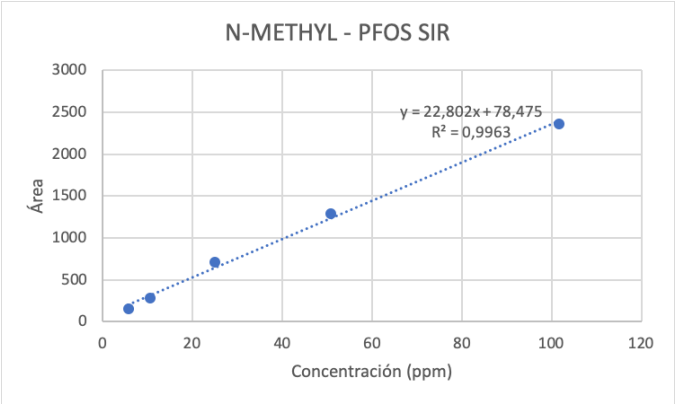
C8 - PFAS MRM

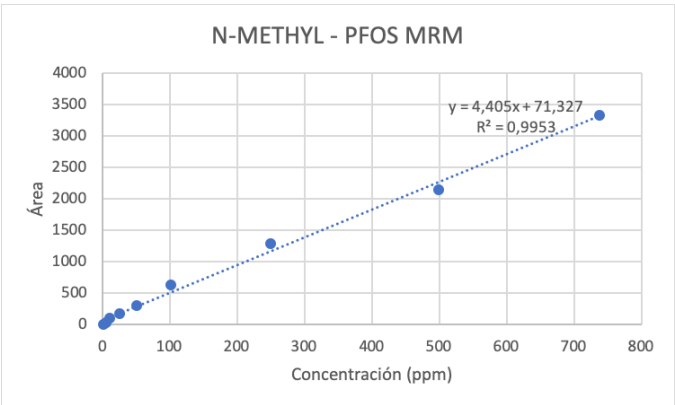
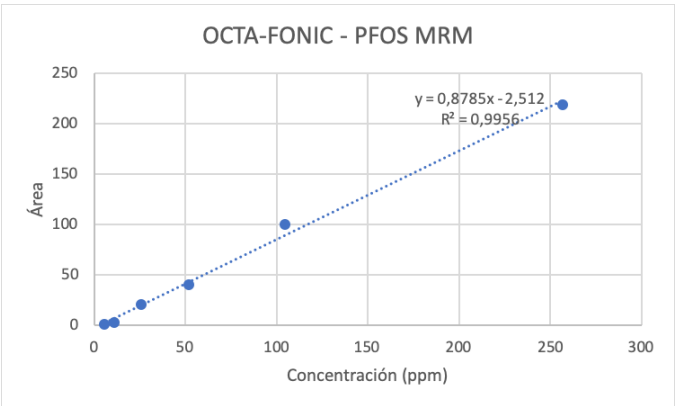
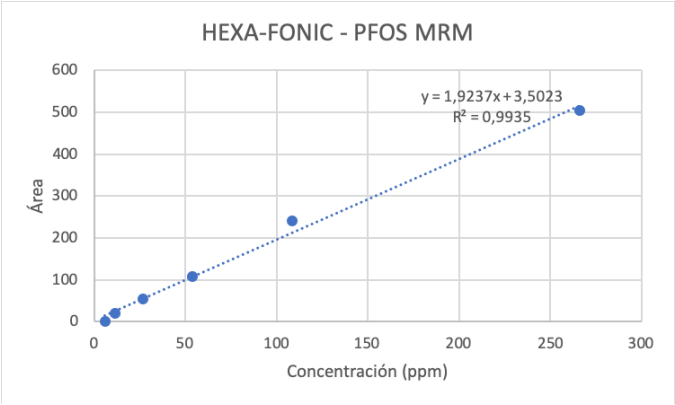












Agradecimientos

A Cristina y a Paula, mis directoras del TFG, por haber continuado con el trabajo aún a pesar del año tan extraño que hemos vivido y haberme enseñado lo que es el trabajo en un laboratorio analítico.

A mi familia, por su apoyo contaste a lo largo de mis estudios siempre que lo he necesitado.

A mis amigos, Cris y Luis, sin quienes no hubiera llegado hasta aquí.